

(54) PHOTORESISTIVE COMPOSITE

(11) 62-151845 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 60-292204 (22) 26.12.1985

(71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) HIROSHI TOMIYASU(3)

(51) Int. Cl. G03C1/72, G03F7/08

PURPOSE: To obtain a photosensitive composition enhanced in sensitivity without deteriorating performances, such as development allowance, by incorporating an o-quinonediazide compound, an alkalisoluble resin, and a specified addition polymerized organic polymer acid in the photosensitive composition.

CONSTITUTION: The photosensitive composition contains the o-quinonediazide compound, the alkali-soluble resin, and the addition polymerized organic polymer acid having organic acid structural units in an amount of $\geq 70\text{wt\%}$. The o-quinonediazide compound to be used is, preferably, such as the ester of a hydroxyl compound with benzoquinone-1,2-diazidosulfonic acid or naphthoquinone-1,2-diazidosulfonic acid, and it is used, preferably, in an amount of 5~80wt% of the total solids. At the hydroxyl compound, a phenol formaldehyde resin, cresol formaldehyde resin, or the like are preferable, and these resins are preferable, too, as the alkali-soluble resin. The alkali-soluble resin is contained, preferably, in an amount of 30~90wt% of the total solids, and it is preferred to add the organic polymer acid, preferably, in an amount of 0.1~20wt% of the total solids.

(54) PHOTORESISTIVE LITHOGRAPHIC PLATE

(11) 62-151846 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 60-292205 (22) 26.12.1985

(71) MITSUBISHI CHEM IND LTD(1) (72) HIROSHI TOMIYASU(3)

(51) Int. Cl. G03C1/72, G03C1/00, G03F7/02

PURPOSE: To obtain a photosensitive lithographic plate enhanced in sensitivity without losing any balance among various performances by forming a photosensitive layer containing an o-quinonediazide compound, an alkali-soluble resin, and a lactone compound on a support.

CONSTITUTION: The photosensitive layer formed on the support contains the o-quinonediazide compound, the alkali-soluble resin, and the lactone compound. The o-quinonediazide to be used is, preferably, such as the ester of a hydroxyl compound with benzoquinone-1,2-diazidosulfonic acid or naphthoquinone-1,2-diazidosulfonic acid, and it is used, preferably, in an amount of 5~80wt% of the total solids. As the hydroxyl compound, phenol formaldehyde resin, cresol formaldehyde resin, or the like are preferable, and these resins are preferable, too, as the alkali-soluble resin. The alkali-soluble resin is contained, preferably, in an amount of 30~90wt% of the total solids, and it is preferred to add the lactone resin, preferably, in an amount of 0.05~20wt% of the total solids.

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(11) 62-151847 (A) (43) 6.7.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 60-294547 (22) 26.12.1985

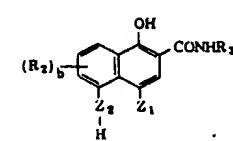
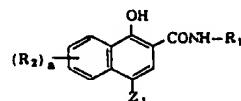
(71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) YASUSHI ICHIJIMA(1)

(51) Int. Cl. G03C7/34

PURPOSE: To obtain a silver halide color photographic sensitive material superior in sharpness and capable of forming a cyan dye image high enough in density even in the case of processing it with a bleaching solution weak in oxidation power or fatigued by incorporating at least each one of specified couplers and cyan couplers in said photosensitive material.

CONSTITUTION: The silver halide color photographic sensitive material contains at least one of the couplers represented by formula I and at least one of the cyan couplers represented by formulae II and III. In these formulae, A is a group to be allowed to release PDI by the coupling reaction with the oxidation product of a color developing agent; PDI is a group to be allowed to release a development inhibitor after the release of PDI by the coupling reaction with said oxidation product; R₁ is an aromatic group or a heterocyclic group; R₂ is a group substitutable at the naphthol ring; R₃ is an aliphatic group; (a) is an integer of 0~4; (b) is an integer of 0~3; X₁ is H or a group releasable by the coupling; Z₂ is -O-, -S-, or R₄-N=; R₄ is H or an organic substituent; and Z₁ is not converted into a development inhibitor or a group containing it.

A - PDI



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-151845

⑫ Int.CI.¹
 G 03 C 1/72
 G 03 F 7/08

識別記号 321
 103

厅内整理番号 7267-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑮ 特 願 昭60-292204
 ⑯ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑰ 発明者 富 安 寛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三慶化成工業株式会社総合研究所内
 ⑱ 発明者 浦 野 年 由 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三慶化成工業株式会社総合研究所内
 ⑲ 発明者 左 々 信 正 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑳ 発明者 山 本 敏 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉑ 出願人 三慶化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉒ 出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉓ 代理人 弁理士 渡邊 一平

明細書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) ○-キノンジアジド化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び有機酸基を含む構成単位を70重量%以上有する付加重合高分子有機酸を含有することを特徴とする感光性組成物。
- (2) 付加重合高分子有機酸の分子量が500以上である特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。
- (3) 付加重合高分子有機酸の分子の分散度が1~10である特許請求の範囲第(2)項記載の感光性組成物。
- (4) ○-キノンジアジド化合物が、ヒドロキシル化合物とベンゾキノン-1,2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸とのエステルである特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。
- (5) ヒドロキシル化合物が、フェノール・ホル

ムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ビロガロール・アセトン樹脂またはレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第(4)項記載の感光性組成物。

(6) アルカリ可溶性樹脂が、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂又はフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂である特許請求の範囲第(1)項記載の感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高感度化した平版印刷版及びフォトリスト用光可溶化性の感光性組成物に関するものであり、特に○-キノンジアジド化合物とノボラック樹脂等からなる光可溶化組成物に付加重合高分子有機酸を添加して高感度化した感光性組成物に関するものである。

(従来の技術)

○-キノンジアジド化合物に活性光線を照射し、5員環のカルボン酸を生じさせたアルカリ可溶性のポジ型感光性組成物は、平版印刷版の製造

やフォトレスストとして工業的に広く用いられている。従来、このローキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなる感光性組成物は、光重合反応あるいは光聚反応を利用したネガ型感光性組成物に比べ、感度が低く、長い作業時間を必要とした。この作業時間の短縮の要望から、感度を高める方法について今まで種々の試みがなされてきた。

このような方法としては、ローキノンジアジド化合物の量を少なくする、あるいはバインダー樹脂の分子量を下げ感度を高める方法等がある。また、第三成分を添加して感度を向上させようとする試みとしては、例えば特公昭56-19619号公報に、ヒダントイン類及びローアニ息香酸スルフィミドの添加によって感度を高める方法が記載されている。

また、特公昭46-42449号公報には、トリフェニルメタン系色素のシアニド、ベンズアルデヒド-ヨートリヒドラシン、ハロゲン化炭化水素、アゾ色素を添加する方法が記載されている。

分子有機酸を添加することによって、前記目的を達成し得る高感度化された感光性組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明によれば、ローキノンジアジド化合物、アルカリ可溶性樹脂、及び有機酸基を含む構成単位を70重量%以上有する付加重合高分子有機酸を含有する感光性組成物が提供される。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において用いられるローキノンジアジド化合物は、少なくとも1つのローキノンジアジド基、好ましくはローベンゾキノンジアジド基またはローナフトキノンジアジド基を有する化合物であって、種々の構造の公知の化合物、例えばシェイ・コサー著「ライトセンシティブシステムズ」(ジョン・ウィリィ・アンド・サムズ社、1965年発行)第339頁～第353頁に詳細に記載されている化合物を包含する。

本発明に用いられるローキノンジアジド化合物としては、種々のヒドロキシル化合物とベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸、ナフトキノ

さらに、特開昭55-73045号公報には、ヒドロキシベンゾフェノンとホルムアルデヒドとの総合生成物を添加する方法、特開昭60-150047号公報には、ビスフェノール化合物を添加する方法、特公昭56-30850号公報及び特開昭58-11932号公報には環状酸無水物を添加する方法などが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した従来方法のいずれにおいても、現像性などの他の性能を低下させることなく感度の向上した感光性組成物は得られていない。

従って本発明の目的は、高感度化された感光性組成物を提供することにあり、更には現像許容性など他の性能を低下させることなく高感度化された感光性組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、種々研究を重ねた結果、ローキノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂からなる感光性組成物に、特定の付加重合高

ン-1, 2-ジアジドスルホン酸等とのエステルが好適である。ここで、ヒドロキシル化合物としては、フェノール、クレゾール及びピロガロール等のフェノール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド及びアセトン等のカルボニル基含有化合物との総合樹脂、特に、酸性触媒存在下での総合により得られる樹脂が挙げられる。

好ましいヒドロキシル化合物としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、特に好ましくは、ピロガロール・アセトン樹脂が挙げられる。

本発明のローキノンジアジド化合物の代表的な具体例としては、ベンゾキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-5

スルホン酸とレゾルジン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されているナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸とビロガロール・アセトン樹脂のエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸とレゾルジン-ビロガロール-アセトン共重合物とのエステルが挙げられる。その他有用なo-キノンジアジド化合物としては、特開昭50-117503号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルにo-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをエステル化反応させたもの、特開昭50-13305号公報に記載されているようなローヒドロキシステレンのホモポリマーまたは他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドをエステル化反応させたもの、特公昭54-29922号公報に記載されているビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とo-キノンジアジドスルホン酸とのエステ

ル、米国特許3,859,099号明細書に記載されているアルキルアクリレート、アクリロイルオキシアルキルカルボネート、ヒドロキシアルキルアクリレートの共重合体とo-キノンジアジドスルホニルクロリドとの縮合物、特公昭49-17481号公報記載のスチレンとフェノール誘導体との共重合生成物とo-キノンジアジドスルホン酸との反応生成物、米国特許第3,759,711号明細書に記載されているようなp-アミノスチレンと他の共重合し得るモノマーとの共重合体ヒドロキシアジドスルホニルカルボン酸またはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸とのアミド、ポリヒドロキシベンゾフェノンとo-ナフトキノンジアジドスルホニルクロリドとのエステル化合物、等が挙げられる。

本発明におけるこれらのo-キノンジアジド化合物の含有量は感光性組成物の全固形分に対し5~80重量%が好ましく、特に好ましくは、10~50重量%である。

次に本発明におけるアルカリ可溶性樹脂として

は、フェノール剤とアルデヒド剤を酸性触媒存在下で縮合して得られるものが使用できる。該フェノール剤としては、例えばフェノール、m-、p-クレゾール及び、p-置換フェノール等が挙げられる。該アルデヒド剤としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。好ましいアルカリ可溶性樹脂は、フェノール剤とホルムアルデヒドとの縮合により得られる所謂ノボラック樹脂であり、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、特開昭55-57841号公報に記載されているようなフェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重合樹脂、特開昭55-127553号公報に記載されているようなp-置換フェノールとフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂等が挙げられる。特に、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、およびフェノール、m-及びp-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物が好適である。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、

感光性組成物の全固形分に対し、30~90重量%が好ましく、特に好ましくは50~85重量%である。

本発明において使用される付加重合高分子有機酸としては、分子中にスルホン酸基、スルフィン酸基、ホスフィン酸基、カルボン酸基等の有機酸基を含む構成単位を70重量%以上、好ましくは75重量%以上有する付加重合高分子の通常分子量500以上の化合物である。

従来、特開昭60-88942号公報に記載されているようなo-ナフトキノンジアジド化合物を含有する感光性組成物中に、可視画性を改良するために、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機酸を添加することが知られているが、かかる有機酸では本発明の目的が十分に達成できないので、本発明においては、上述の様な高分子の有機酸を使用することが重要である。

付加重合高分子有機酸について、更に詳述するに、高分子有機酸の酸基を有するモノマー単位と

しては、アクリル酸、メタアクリル酸、 α -ステレンカルボン酸、ビニルフェニル酢酸、ビニルベンゼン-3,5-ジカルボン酸、ビニル酼酸、エチレンジカルボン酸、ビニルトルエンカルボン酸、 α -メチルステレンカルボン酸、 α -ステレンスルホン酸、ビニルベンゼン-3,5-ジカルボン酸、エチレンジスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、1-ブテン-1-スルホン酸、 α -ステレンケイ酸、 α -ビニルフェニルシランカルボン酸、 α -ステレンホスフィン酸、エチレンホスフィン酸、ビニルトルエンホスフィン酸、 α -メチルスチレンホスフィン酸、 α -ステレンホスホン酸、エチレンホスホン酸、1-ブロベン-1-ホスホン酸、ビニルトルエンホスホン酸、 α -メチルスチレンホスホン酸等のモノマーから誘導されるもの等の付加重合性不飽和基を有するモノマーが挙げられる。これらは適宜1つ又は2つ以上が選択され重合されるか、あるいは、これらのモノマーと、30重量%以下、好ましくは25重量%.

以下の他のモノマーと共に重合される。共重合させる相手の他のモノマーとしてはアルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、ステレン類等が可能であり、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブロビルアクリレート、イソブロビルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブロビルメタクリレート、イソブロビルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ステレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン等があり、またアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、酼酸ビニルなどが挙げられる。

これらの内でも本発明で特に好ましい酸基を有するモノマーは、アクリル酸、メタアクリル酸、

α -ステレンカルボン酸、 α -ステレンスルホン酸等であり、また特に好ましい共重合させる相手のモノマーは、ステレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルである。

有機酸の合成法及び物理、化学的な性質については、例えばサウル・バタイ著「ザ・ケミストリー・オブ・アシドデリバティズ」(ジョン・ウェイリー・アンド・サンズ社 1979年発行)に詳しく記載されている。

本発明に使用される高分子有機酸の分子量範囲は、好ましくは、重量平均分子量M_w 1,000~10,000、特に好ましくは重量平均分子量M_w 2,000~10,000の範囲であり、また、分散度M_w/M_nは1~10、好ましくは1~8の範囲である。(ここでM_nは数平均分子量を示す)

また、高分子有機酸中に含まれる酸基を有するモノマー単位の量は1~100モル%の範囲が適当であり、好ましくは10~100モル%の範囲である。

高分子有機酸の添加量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対し0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは1~15重量%である。添加量が0.1重量%より低いと増感効果が低下し、また、20重量%を超えると現像性が低下する傾向になるので上記範囲で使用するのが好ましい。

本発明の感光性組成物には前記の成分以外に更に必要に応じて、各種添加剤を加えることができる。例えば、感光性を向上させるために特公昭50-36206号公報、米国特許第4,123,279号明細書等に記載されている親油性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂及びローリングフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を添加することができる。ローリングフェノール・ホルムアルデヒドの置換基として、セーブチル基、セーアミル基、オクチル基、ベンジル基、クミル基などの如き炭素原子数4~10個のアルキル基、フェニル基、トリル基などのようなアリール基が挙げられる。

また、上記フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とハロゲンスルホニル基を有するローキノンシア

ジド化合物とを組合させたものも有効に用いることができる。

塗布性を改良す 塗添加剂として、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができる。

整膜の可視性を改良するために可塑剤を加えることができる。例えば、フタル酸ジブチルフタル酸ジオクチル酸等のフタル酸エステル類、ブチルグリコレート、エチルフタリールエチルグリコレート等のグリコールエステル類、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等の磷酸エステル、アジビン酸ジオクチル等の脂肪族二極基酸エステル類等が有効である。

更に、露光により可視画像を形成させるためプリントアウト材料を添加することができる。プリントアウト材料は露光により最もしくは遊離基を生成する化合物と、これと相互作用することによってその色調を変える有機染料より成る。露光により最もしくは遊離基を生成する化合物として

は、例えば特開昭50-36209号公報に記載のナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸ハロゲニド、特開昭53-36223号公報に記載のトリハロメチル-2-ビロンやトリハロメチルトリアジン、特開昭55-6244号公報に記載されているナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと電子吸引性置換基を有するフェノール類、またはアニリン類とのエステル化物、特開昭55-77742号公報に記載のヘロメチル-ビニル-オキサジアゾール化合物およびジアソニウム塩等が挙げられる。また、有機染料としては、ピクトリアビュアーブル-B OH (保土ヶ谷化学工業製)、パテントビュアーブル- (住友三国化学工業製)、オイルブルー #603 (オリエント化学工業製)、スタンブルー I I (BASF 製)、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン、メチルバイオレット、エチルバイオレット、メチルオレンジ、ブリリアントグリーン、コンゴーレッド、エオシン、ローダミン6G 等を挙げることがで

きる。また感光層と支持体との接着性を改善する目的で、特開昭51-52002号公報に記載されているシランカップリング剤(例えばアミノアルコキシシラン化合物)等の接着性改良剤を添加することができる。

また、感光層の耐摩耗性を改善するためにエポキシ樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリウレタン等の親油性高分子等を添加することができる。

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶媒に溶かして支持体上に塗布される。使用し得る溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキサイド等があり、これらを単独あるいは組合して使用する。塗布溶液中の

固形分の濃度は2~50重量%が適当である。また塗布量としては平版印刷版材料の場合、一般的に固形分として0.5~5g/m²であり、好ましくは1.5~3g/m²である。塗布方法は従来公知の方法、例えば、凹版塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能である。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、アルミニウム板、亜鉛、鋼等の金属板、及び亜鉛、銅、クローム等が蒸着あるいはラミネートされた金属、紙、プラスチック、ガラス等が挙げられる。最も好ましいのはアルミニウム板である。アルミニウム板の支持体の場合には、砂目立て処理、脱脂処理、陽極酸化処理及び必要により封孔処理等の表面処理がされていることが好ましい。これらの処理には公知の方法を適用することができる。砂目立て処理する方法としては、ブラシ研磨法、ボール研磨法等の機械的な粗面化法、化学研磨法、電解エッチング法及び機械的粗面化法と電

解的粗面化法とを組合せたものが挙げられる。

脱脂処理方法としては、アルカリエッティング法及び硫酸デスマット法等が挙げられる。陽極酸化は例えば磷酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸の单独又はこれらの酸2種以上を配合した水溶液又は非水溶液中アルミニウム板を陽極として電流を通じることによって行われる。更に封孔処理は、珪酸ソーダ水溶液、熱水及び若干の無機塩又は有機塩の熱水溶液に浸漬するか水蒸気泡によって行なわれる。

本発明の感光性組成物を施設した平版印刷版材料は、透明陽画フィルムを通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ等の光源により露光し、次いでアルカリ性水溶液で現像することにより未露光部分のみが支持体表面に残り、ポジポジ型のレリーフ像ができる。

現像に使用される現像液はアルカリ性であればよく、アルカリ性水溶液の具体例としては、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ硅酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。また該現像液中に必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

(発明の効果)

以上説明した通り、本発明の感光性組成物を感光版として使用することにより、感光性に優れかつ現像性など他の性能を損なわない平版印刷版材料及びフォトトレジスト材を得ることができる。またこの印刷版により高画質の印刷物を多数枚得ることができる。

(実施例)

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～3)

厚さ0.24ミリのアルミニウム板を20%磷酸ナトリウム水溶液に浸漬して脱脂処理を行った後、0.4モル塩酸水溶液中で25°C、電流密度40A/dm²で30秒間電解エッティングした。次いで4%水酸化ナトリウム水溶液でデスマット処理を施した後、30%硫酸水溶液中で30°C、電流密度5A/dm²の条件で20秒間陽極酸化処理を行った。このときの陽極酸化量は2g/m²であった。更にこの板を熱水処理し、以下の組成の感光性液を回転塗布し、100°C、3分間乾燥を施して平版印刷版材料を得た。乾燥後の塗布量は2.0g/m²であった。

ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドとレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂とのエステル化物（感光体【I】、数平均分子量M_n=1200、重量平均分子量M_w=3100、エステル化率25モル%）

2.2g

フェノールとm-, p-混合クレゾールとホ

ルムアルデヒドとの共縮合化合物（ノボラック樹脂【I】、数平均分子量M_n=2300、重量平均分子量M_w=11,000、フェノールとm-, p-クレゾールのモル比がそれぞれ40:36:24） 6.0g

下記表1に記載の付加重合高分子有機酸

0.45～0.61g

2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール 0.03g

エチルセロソルブ 6.8g

メチルセロソルブ 3.3g

尚、分子量の測定は、GPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）（日立製作所製635型）により、密閉下、明電工製分離カラム[ショーデックス(shodex) A802, A803, 及びA804から成る3連カラム]で、テトラヒドロフランを溶媒に用いて行った。この時の流速は1.5ml/min、また測定された分子量はポリスチレン換算である。

このようにして得られた平版印刷版材料について適正露光感度、アンダー現像性（現像能が低下した現像液に対する現像性）、オーバー現像性（現像能が過剰になった現像液に対する現像性）、及び露光可視画性について比較例とともに以下の様にして検討した。

適正露光感度は次のような方法で検討された。平版印刷版材料を2KWメタルハライドランプ（岩崎電気製、アイドルフィン2000）で80cmの距離から、ステップタブレット（濃度差0.15、21段階、イーストマンコダック社製NO.2）を通して密着露光し、次に標準現像（小西六写真工業製、ボジ型PS版用現像液SDR-1の6倍希釈液を用い、25℃、45秒間の現像）を行った。21段階のグレースケールで4段階目が完全にクリアとなる光量を適正露光量(mJ)とし、露光感度を評価した。

オーバー現像性は、平版印刷版材料を適正露光量で露光した後、SDR-1の4倍希釈液、25℃にて90秒間現像した時のグレースケールにお

けるベタ段数（感光層が完全に残存している段数）を測定し、これと標準現像した際のベタ段数との差を求め評価した。このベタ段数差が小さい程、未露光部の侵食は少なくオーバー現像性は良いことになる。アンダー現像性は、SDR-1の8倍希釈、25℃、45秒間現像した平版印刷版を用い、枚葉オフセット印刷機で、上質紙に印刷した印刷物の地汚れを3段評価した。

上記各特性の結果を表1に示した。

(比較例1)

実施例1の感光性塗布液において、ポリアクリル酸を使用しないこと以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例2)

実施例1の感光性塗布液において、ポリアクリル酸を使用する代わりに無水マレイン酸0.53gを使用したこと以外は全く同じ処方で平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(比較例3)

実施例1において、ポリアクリル酸の代わりにp-トルエンスルホン酸0.42gを使用するほかは同様にして平版印刷版材料を得、同様にして各特性を評価した。結果を表1に示した。

(以下、余白)

表1 性能評価表

	高分子有機酸	感度 (適正露光量)		現像許容性	
		mJ		オーバー 現像性 (段数)	アンダー 現像性
実施例1	ポリアクリル酸 0.52g (Mw:900,Mw/Mn:5)	405	+3.5	○	
実施例2	ポリp-スチレンカルボン酸 0.45g(Mw:1200,Mw/Mn:3)	450	+3	○	
実施例3	ポリp-スチレンスルホン酸 0.61g(Mw:800,Mw/Mn:4)	430	+3.5	○	
比較例1		810	+3	○	
比較例2	無水マレイン酸	580	+6	×	
比較例3	p-トルエンスルホン酸	605	+3	△	

表1のアンダー現像性において、○印は汚れがなく、△印はやや汚れ、×印は汚れが著しいことを示している。

以上の結果から本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版は、従来の環状酸無水物より増感効果が大きく、また、現像性および露光可視性が優れていることが判った。一方、比較例2～3の感光性平版印刷版は感度が上界しているものの、現像性が著しく低下していることが判った。

(実施例4)

実施例1の感光性樹脂被覆における感光体【I】の代わりに以下の感光体【II】を用いて総加量を1.8g、ノボラック樹脂【I】の総加量を7.4gに変え、その他は全く同じ処方で平版印刷版材料を得た。この平版印刷版材料を実施例1と同じく、最適露光量、現像性について評価した。その結果、最適露光量は430mJであり、現像性は良好であった。

感光体【II】

ナフトキノン-1,2-ジシアジド-5-スルホ

酸クロリドとビロガロールアセトン樹脂とのエステル化物（数平均分子量 $M_n = 1100$ 、重量平均分子量 $M_w = 3000$ 、エステル化率27モル%）

(実施例5)

実施例2のポリp-スチレンカルボン酸の代わりにポリp-スチレンホスホン酸（ $M_w = 800$ 、 $M_w/M_n = 3$ ）を0.52g用い、その他は全く同じ処方で平版印刷版材料を得たところ、現像性は良好で、最適露光量は410mJであった。また、消去性もさわめて優れていた。

代理人 織田一平